

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11050036 A**(43) Date of publication of application: **23.02.99**

(51) Int. Cl.

C09J175/04
C08G 18/40
C08L 75/04

(21) Application number: **09219879**(22) Date of filing: **30.07.97**(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **MATSUNAGA TOSHISHIGE**
KASUYA KAZUHIRO
SHIMADA TOSHIRO

(54) TWO-PACK TYPE ADHESION COMPOSITION
FOR DRY LAMINATION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having high setting speed to shorten the curing time, giving a formulated liquid having high stability with time and forming a laminate film having excellent finished appearance by using a specific polyol component and a polyisocyanate component as essential components.

SOLUTION: The objective composition is produced by

including (A) a polyol component consisting of a carboxyl-containing organic polymer polyol A1 containing at least a part, preferably 3-80 eq.% of the carboxyl group neutralized with a base (e.g. a t-amine) and preferably having an acid value of 1-20 and a hydroxyl value of 10-80, (B) a polyisocyanate component having an NCO /OH equivalent ratio of 1.1-4 and, as necessary, (C) 1-30 wt.% (based on the component A) of a phosphoric acid triester. The component A1 is preferably a carboxyl-containing polyurethane polyol.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 5 0 0 3 6

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 175/04

C 0 8 G 18/40

C 0 8 G 18/40

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

審査請求

有

請求項の数 6

F D

(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平 9 - 2 1 9 8 7 9

(22)出願日 平成9年(1997)7月30日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 松永 俊滋

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 糟谷 和宏

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 島田 寿郎

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】二液型ドライラミネート用接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 従来のものに比べて、硬化速度が速く養生時間の短縮化が図れるとともに二液配合液の経時安定性に優れ、さらにラミネートフィルムの仕上がり外観ならびに金属蒸着フィルムや金属箔等に対する接着性にも優れたドライラミネート用接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオール成分 (A) およびポリイソシアネート成分 (B) からなるドライラミネート用接着剤において、(A) がカルボキシル基含有有機ポリマーポリオール (A 1) からなり、そのカルボキシル基が塩基で中和されてなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオール成分 (A) およびポリイソシアネート成分 (B) からなるドライラミネート用接着剤において、(A) がカルボキシル基含有有機ポリマーポリオール (A 1) からなり、そのカルボキシル基の少なくとも一部が塩基で中和されてなることを特徴とする二液型ドライラミネート用接着剤組成物。

【請求項 2】 (A 1) の酸価が 1 ~ 2 0、水酸基価が 1 0 ~ 8 0 であり、そのカルボキシル基の 3 ~ 8 0 当量 % が塩基で中和されてなる請求項 1 記載の接着剤組成物。

【請求項 3】 (A 1) 中のカルボキシル基を中和する塩基が第 3 級アミンである請求項 1 または 2 記載の接着剤組成物。

【請求項 4】 (A 1) が、カルボキシル基含有ポリウレタンポリオールである請求項 1 ~ 3 いずれか記載の接着剤組成物。

【請求項 5】 カルボキシル基含有ポリウレタンポリオールが、有機ポリイソシアネート、数平均分子量 5 0 0 ~ 4, 0 0 0 のポリエーテルポリオール、数平均分子量 5 0 0 未満の低分子ポリオールおよびジヒドロキシカルボン酸から誘導されるカルボキシル基含有ポリウレタンポリオールである請求項 4 記載の接着剤組成物。

【請求項 6】 さらにリン酸トリエステル (C) を、(A) の重量に対して 1 ~ 3 0 重量 % 含有させてなる請求項 1 ~ 5 いずれか記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明はドライラミネート用接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、硬化速度が速くかつ配合液の安定性に優れ、各種プラスチックフィルム、金属蒸着フィルム、アルミニウム箔等への接着性、耐酸性、耐熱性等にも優れる接着剤組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 食品包装、医薬品包装、化粧品包装等に用いられる包装材料として、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル等のプラスチックフィルム、金属蒸着フィルム、アルミ箔等の金属箔をラミネートした多層複合フィルムが広く使用されている。このプラスチックフィルムと金属蒸着フィルムまたは金属箔との接着には、従来ポリエステル系接着剤またはポリエステルポリウレタン系接着剤が使用されてきた。しかし、ボイル、レトルト等の高温殺菌処理を必要とする食品包装材用として使用する場合、耐熱性が不十分であった。また、貼り合わせる基材がアルミニウム箔やアルミニウム蒸着フィルムの場合、ラミネート強度において十分な強度が得られなかった。これらの欠点を改善することを目的として、例えば、①エステル結合を介して主鎖に結合したカルボキシル基を有するポリオールとポリイソシアネートからなる二液硬化型接着剤 (特開平 3 - 2

8 1 5 8 9) ; ②ポリオール成分の一部として、数平均分子量 2 0 0 ~ 5, 0 0 0、酸価 2 0 ~ 3 5 0、水酸基価 2 0 ~ 3 5 0 のヒドロキシカルボン酸を、当該接着剤組成物の固形分の酸価に占める該ヒドロキシカルボン酸に由来する酸価が 1 ~ 2 0 となる量含有させてなるドライラミネート用接着剤組成物 (特開平 8 - 1 8 3 9 4 3) などが提案されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの接着剤組成物は、ラミネート後の硬化速度が遅く初期接着力が低いため、ラミネートフィルムの一部に浮き (いわゆるトンネリング現象) が発生し易いという問題点があった。また、硬化速度が遅いため養生時間を長くとる必要があり生産性の面でも問題があり、改善が望まれていた。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、硬化速度が速く養生時間の短縮化が図れかつ配合液の経時安定性に優れ、さらにラミネートフィルムの仕上がり外観に優れる接着剤組成物を得るべく鋭意研究した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、ポリオール成分 (A) およびポリイソシアネート成分 (B) からなるドライラミネート用接着剤において、(A) がカルボキシル基含有有機ポリマーポリオール (A 1) からなり、そのカルボキシル基の少なくとも一部が塩基で中和されてなることを特徴とする二液型ドライラミネート用接着剤組成物である。

【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】 本発明において、カルボキシル基含有有機ポリマーポリオール (A 1) としては、例えばカルボキシル基含有ポリウレタンポリオール (a 1)、カルボキシル基含有ポリエステルポリオール (a 2)、カルボキシル基含有アクリル系ポリオール (a 3) およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【0 0 0 6】 上記 (a 1) は、例えば有機ポリイソシアネート (d 1) とポリオール類 (d 2) およびジヒドロキシカルボン酸 (d 3) とのウレタン化反応によって分子末端に水酸基を、側鎖にカルボキシル基を有する化合物として得られる。

【0 0 0 7】 上記 (d 1) としては、例えば芳香族ポリイソシアネート [トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI) 等]、これらのジイソシアネートの変性体 (イソシアヌレート、ビュレット、ウレトジオン、カーボジイミドなどの変性体)、芳香脂肪族ポリイソシアネート [α , α , α' , α' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI) 等]、脂肪族ポリイソシアネート (ヘキサメチレンジイソシアネート、 リジンジイソシ

アネート等)、脂環式ポリイソシアネート〔4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキサジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート等〕、およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものはTDIおよびMDIであり、特に好ましいものはTDIである。

【0008】上記(d2)としては、例えば、数平均分子量が500~4,000の高分子ポリオール(例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびこれらの二種以上の混合物)、数平均分子量500未満の低分子ポリオール〔例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、これらのアルキレンオキシド付加物(分子量500未満)、ビスフェノール類(ビスフェノールA等)のアルキレン

オキシド付加物(分子量500未満)、およびこれらの二種以上の混合物〕が挙げられる。該(d2)の水酸基の数は通常2~8、好ましくは2~3である。

【0009】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、上記低分子ポリオールのアルキレンオキシド付加物、テトラヒドロフランの開環重合で得られるポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられる。付加するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-, 1,3-または2,3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド、エピクロロヒドリンおよびこれらの二種以上の混合物(ブロックまたはランダム付加)が挙げられる。

【0010】ポリエステルポリオールとしては、例えばジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と前記低分子ポリオールの1種以上とを重縮合させることにより得られる縮合ポリエステルポリオールが挙げられる。該ジカルボン酸もしくはその誘導体としては脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マレイン酸、ダイマー酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など)、これらの無水物もしくは低級アルキルエステルが挙げられる。ジカルボン酸のうちで好ましいものは脂肪族ジカルボン酸であり、とくに好ましいものはアジピン酸である。また、ポリエステルポリオールには、ラクトン類(ϵ -カプロラクトンなど)を前記低分子ポリオールを開始剤として開環重合させて得られるポリラクトンポリオール(ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオールなど)も包含される。

【0011】ポリカーボネートポリオールとしては、例

えば前記低分子ポリオールの1種以上と炭酸ジエステル(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど)との縮重合により得られるもの等が挙げられる。

【0012】これらのポリオール類(d2)として例示したもののうち好ましいものは、数平均分子量500~4,000のポリエーテルポリオールと数平均分子量500未満の低分子ポリオールとの併用であり、さらに好ましいものはポリプロピレングリコールおよびポリプロピレントリオールとジプロピレングリコールとの併用である。併用時のポリエーテルポリオールと低分子ポリオールの重量比率は通常(20~80):(80~20)、好ましくは(30~70):(70~30)であり、その数平均分子量は250~1,500であることが好ましい。

【0013】(d3)としては、例えば、 α , α -ジメチロールアルカン酸〔ジメチロールプロピオン酸(分子量;134, 酸価;419, 水酸基価;837)、ジメチロールブタン酸(分子量;148, 酸価;379, 水酸基価;758)、ジメチロールノナン酸(分子量;218, 酸価;257, 水酸基価;515)など〕、酒石酸(分子量;150, 酸価;748, 水酸基価;748)、クエン酸1モルとエチレングリコール1モルとのエステル化物(分子量;240, 酸価;468, 水酸基価;468)、リンゴ酸1モルとエチレングリコール1モルとのエステル化物(分子量;178, 酸価;315, 水酸基価;630)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、 α , α -ジメチロールアルカン酸であり、さらに好ましいものはジメチロールプロピオン酸およびジメチロールブタン酸である。

【0014】上記(a1)は、(d2)の水酸基(OH)と(d3)の水酸基(OH)の合計当量と(d1)のイソシアネート基(NCO)との当量比(OH/NCO比)を、通常1.1~3.0、好ましくは1.2~2.0でワンショットまたは多段法によりウレタン化反応させることにより得られる。

【0015】該ウレタン化反応は、無溶媒または溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、例えば芳香族炭化水素溶媒(トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなど)、エステル系溶媒(酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチルなど)、エーテル系溶媒(セロソルブアセテート、カルピトールアセテートなど)、ケトン系溶媒(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)およびこれらの二種以上の混合溶媒を挙げることができる。これらのうち好ましいものはエステル系溶媒であり、特に好ましいものは酢酸エチルである。反応温度は通常30~120℃、好ましくは60~110℃である。反応時間は通常3~30時間、好ましくは5~20時間である。また、反応を促進させるために公知の重合用触媒(例えばジブチルスズジラウレート、第一スズオクトエート、ス

タナスオクトエートなどの有機金属化合物)を使用することも可能である。触媒の使用量は、通常(d1)、

(d2)および(d3)の合計重量に対して通常0.001~0.5重量%である。

【0016】上記(A1)のうちのカルボキシル基含有ポリエステルポリオール(a2)としては、例えば、①分子内に1個以上のカルボキシル基と1個以上の水酸基価とを有するヒドロキシカルボン酸成分とジオール成分とを重縮合することにより得られる。すなわちヒドロキシカルボン酸成分中のカルボキシル基(COOH)とジオール成分中の水酸基(OH)との当量比(COOH/OH)を1.1以上(好ましくは1.2~2)で重縮合することにより得られるもの;②前記(d3)として例示したジヒドロキシカルボン酸にラクトン(ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等)を開環重付加したもののなどが挙げられる。上記①における該ヒドロキシカルボン酸成分としては、例えば乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸等が挙げられる。また、該ジオール成分としては、前記(d2)の項に記載の高分子および/または低分子ポリオール中のジオールが挙げられる。得られた

(a2)の酸価および水酸基価の調整は、例えば、前述のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と前記低分子量ポリオールの1種以上とからのポリエステルポリオールを併用することにより行うことができる。

【0017】上記(a2)を合成する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、前述のカルボン酸成分とジオール成分とを温度約170~250℃で重縮合する方法が例示できる。このポリエステルを合成するに際し、反応を促進させるために通常用いられるエステル化もしくはエステル交換触媒、例えば、二酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マンガンを使用することができる。

【0018】上記(A1)のうちのカルボキシル基含有ポリアクリルポリオール(a3)としては、例えば、ヒドロキシル基含有重合性単量体、 α 、 β -不飽和カルボン酸および(メタ)アクリル酸アルキルエステルを共重合することにより得られる。

【0019】ヒドロキシル基含有重合性単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである。 α 、 β -不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの1塩基酸;マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの多塩基酸もしくはその酸無水物;これらの多塩基酸のモノアルキルエステルなどが挙げられる。これらのうち好ましいものはアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸およびイタコン酸であり、特に好ましいものはアクリル酸である。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとし

ては、例えば、脂肪族アルコールからの(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなど]、脂環式アルコールからの(メタ)アクリレート[シクロヘキシル(メタ)アクリレートなど]、芳香族アルコールからの(メタ)アクリレート[ベンジル(メタ)アクリレートなど]およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいものはメチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびこれらの二種以上の混合物である。

【0020】(a3)は、公知の重合方法(塊重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など)により、公知の重合開始剤(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系重合開始剤;ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイドなどのパーオキサイド系重合開始剤など)を使用して行なうことができる。

【0021】上記(A1)として例示したもののうち好ましいものは、カルボキシル基含有ポリウレタンポリオール(a1)である。

【0022】(A1)の酸価は通常1~20、好ましくは3~15であり、水酸基価は通常10~80、好ましくは15~65であり、水酸基の数は通常2~8、好ましくは2~3である。酸価が1未満の場合は、アルミなどの金属箔および金属蒸着フィルムに対する密着性が不十分となり、20を超えるとポリイソシアネート成分(B)との反応が著しく遅くなり初期接着力(ラミネート直後の接着力)が劣る。また、水酸基価が10未満の場合は、ポリイソシアネート成分(B)との架橋点が少なくなるため耐熱水性が劣り、80を超えるとポリイソシアネート成分(B)との架橋点が多くなりすぎ、塗工液[(A)と(B)の配合液]の経時増粘が激しく塗工液安定性が悪くなり好ましくない。また、該(A1)の数平均分子量は通常3,000~100,000、好ましくは5,000~50,000である。数平均分子量が3,000未満の場合は樹脂が硬くてもろくなるため、接着強度が不十分となり、100,000を超えると塗工粘度が高くなるため、塗工フィルムにムラが生じラミネートフィルム外観不良となる傾向にある。

【0023】本発明におけるポリオール成分(A)は、カルボキシル基含有有機ポリマーポリオール(A1)からなり、そのカルボキシル基が塩基で中和されてなるものである。(A1)中のカルボキシル基はその少なくとも一部、好ましくは3~80当量%、さらに好ましくは5~65当量%、特に好ましくは10~50当量%が塩

基で中和される必要がある。(A1)中のカルボキシル基の中和率が3当量%未満であると、後述するポリイソシアネート成分(B)との硬化反応速度が遅く、初期接着力が不十分となる傾向となる。一方、中和率が80当量%を超えると、(A)と(B)の配合液の経時安定性が悪くなる傾向となる。中和に使用する塩基としては、例えば、第3級アミンおよびアルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)が挙げられる。このうち好ましくは第3級アミンである。

【0024】上記第3級アミンとしては、例えば、脂肪族アミン類(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエチル-1-プロピルアミン等)；脂環式アミン類[N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-エチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、N-ブチルモルホリン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ジエチルピペラジン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ピコリン類、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン等]；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、脂肪族アミンのうちのトリメチルアミン、トリエチルアミンおよびトリ-n-ブチルアミンであり、特に好ましくはトリエチルアミンである。

【0025】本発明におけるポリオール成分(A)とイソシアネート成分(B)は、NCO/OH当量比が通常1.1~4、好ましくは1.2~3、さらに好ましくは1.3~2となる範囲で配合される。NCO/OH当量比が1.1未満または4を超えると十分な接着力が得られない場合がある。

【0026】また、本発明において、(A)および(B)と共にさらにリン酸トリエステル(C)を併用することにより、各種フィルム(特に金属蒸着フィルム、金属箔)に対する濡れ性が良くなり、ラミネートフィルムの仕上がり外観が優れた複合フィルムが得られる。

【0027】該(C)としては、例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルなどが挙げられる。これらのうち特に好ましいものはリン酸トリエチルである。

【0028】該(C)の使用量は、(A)の重量に対して通常1~30重量%、好ましくは1~20重量%である。1重量%未満では十分な濡れが得られず、30重量%を超えると硬化後の接着剤の凝集力の低下を招きラミネート強度の低下をきたす。該(C)は、(A)と

(B)の混合時に加えても良く、また予め(A)または(B)のいずれかに含有させておいてもよい。

【0029】本発明に用いられるポリイソシアネート成分(B)としては、例えば前述した有機ポリイソシアネート(d1)の1種以上とポリオール類(d2)として例示した高分子ポリオールおよび低分子ポリオールのうちの少なくとも1種とのウレタン化反応によって得られる末端に遊離イソシアネート(NCO)基を有する化合物(B1)が用いられる。

【0030】該(B1)は、(d1)のイソシアネート基(NCO)と(d2)の水酸基(OH)との当量比(NCO/OH比)が通常1.1~5.0、好ましくは1.2~3.0で反応させて得られる。ウレタン化反応は通常、無溶媒または溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、前記(a1)の項で例示した溶媒(トルエン、酢酸エチルなど)を用いることができる。反応温度は通常30~120℃、好ましくは60~110℃である。反応時間は通常3~15時間、好ましくは5~10時間である。反応を促進させるために公知の重合用触媒(たとえばジブチルスズジラウレート、第一スズオクトエート、スタナスオクトエートなどの有機金属化合物)を使用することも可能である。触媒の使用量は、通常(d1)と(d2)の合計に対して0.001~0.5重量%である。該(B1)のNCO含量は通常2~10重量%である。

【0031】本発明の接着剤組成物を用いて各種プラスチックフィルムおよび金属蒸着フィルムなどをラミネート加工するには、まず(A)、(B)および必要により(C)、さらに必要に応じて溶剤(酢酸エチル等)を所定の配合比となるように配合し塗工液を作成する。該塗工液を通常用いられる溶剤型または無溶剤型ドライラミネーターにより非熱融着性フィルム(例えばナイロン、アルミ蒸着ポリエステル、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、アルミ箔など)の表面に塗工し、溶剤型の場合はドライヤーを通して溶剤を揮散させた後、無溶剤型の場合はそのまま熱融着フィルム(例えば低密度ポリエチレン、無延伸ポリプロピレンフィルムなど)にラミネートし、常温もしくは加温下で接着剤組成物を硬化(養生)させる方法などが採用される。塗布量は、固形分換算で通常2~5 g/m²である。ラミネートされた複合フィルムは、通常40℃程度の条件で1~3日養生される。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中、部および%は特に断わりのない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。

【0033】[ポリオール成分(A)の製造]

製造例1

フラスコ中にポリオキシプロピレンジオール(数平均分

子量：951) 242.3部、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量：403) 171.1部、ポリオキシプロピレントリオール(グリセリンのプロピレノキサイド付加物、数平均分子量：1,000) 127.4部、ジプロピレングリコール13.7部、ジメチロールプロピオン酸11.4部、TDI 133.0部および酢酸エチル300部を仕込み、窒素気流下、80~100℃で5時間反応させ、次いでジブチルチンジラウレート0.1部を加えさらに10時間反応させて、赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基が消失していることを確認し、酸価(固形分換算)7、水酸基価(固形分換算)47、固形分70%、粘度730mPa・s/25℃のカルボキシル基含有ポリウレタンポリオール(a-1)の溶液を得た。ついで50℃以下に内容物を冷却した後、トリエチルアミン1.2部[(a-1)のカルボキシル基に対し15当量%]を加え、40~50℃で1時間中和反応させた。かくして、酸価(固形分換算)7、水酸基価(固形分換算)47、固形分70%、粘度750mPa・s/25℃のポリオール成分(A-1)を得た。

【0034】製造例2

製造例1で作成したポリオール成分(A-1)965部にリン酸トリエチル35部を加え、40~50℃で1時間混合し、酸価(固形分換算)7、水酸基価(固形分換算)45、固形分71%、粘度約600mPa・s/25℃のポリオール成分(A-2)を得た。

【0035】製造例3

製造例1中のジメチロールプロピオン酸11.4部の代わりにジメチロールブタン酸12.5部を用いた以外は、製造例1と同様にしてカルボキシル基含有ポリウレタンポリオールの中和物(a-2)の溶液を得た。該溶液965部にリン酸トリエチル35部を加え、40~50℃で1時間混合した。かくして、酸価(固形分換算)7、水酸基価(固形分換算)45、固形分71%、粘度700mPa・s/25℃のポリオール成分(A-3)を得た。

【0036】比較製造例1

製造例1記載の未中和のカルボキシル基含有ポリウレタンポリオール(a-1)の溶液をポリオール成分(A-4)として使用した。

【0037】比較製造例2

特開平3-281589号公報の実施例1と同様の方法でカルボキシル基含有ポリウレタンポリオールからなるポリオール成分(A-5)を得た。すなわち、フラスコ中にトリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物(分子量：約1,000)1,000部、無水フタル酸140部およびメチルエチルケトン57部を仕込み、1時間30分で150~160℃に昇温し、さらに150~160℃で1時間30分反応させた。その後フラスコ内を5~10mmHgに減圧して溶剤及び未反応物を

除去し、酸価48(固形分換算)、水酸基価90(固形分換算)のカルボキシル基変性ポリエステルグリコールを得た。前記のカルボキシル基変性ポリエステルグリコール100部、水酸基価75のポリプロピレングリコール(分子量：1,500)1,200部、TDI 130部、メチルエチルケトン950部を90℃で約10時間反応させて酸価3(固形分換算)、水酸基価13(固形分換算)のカルボキシル基含有ポリウレタンポリオール溶液を得た。これをポリオール成分(A-5)とした。

10 【0038】[ポリイソシアネート成分(B)の製造] 製造例4

フラスコ中にMDI 136.5部、プロピレングリコールのプロピレノキサイド付加物(数平均分子量=951)376.0部および酢酸エチル237.5部を仕込み、窒素気流下、80~100℃で5時間反応させ、次いでジブチルチンジラウレート0.04部を加えさらに3時間反応させて、NCO含量(固形分換算)が2.5%のウレタンプレポリマーを得た。ついで50℃以下に内容物を冷却した後、トリメチロールプロパン1モルにTDI 3モルを付加させたポリイソシアネート酢酸エチル溶液[NCO含量(固形分換算)；17.7%、固形分75%]250部を仕込み、40~50℃で1時間混合した。かくして、NCO含量(固形分換算)6.5%、固形分70%、粘度1,200mPa・s/25℃のポリイソシアネート成分(B-1)を得た。

【0039】実施例1

ポリオール成分(A-1)、ポリイソシアネート成分(B-1)および酢酸エチルを表1記載の配合量で混合し、本発明の接着剤組成物1を得た。この接着剤組成物1を表2記載の第1基材に溶剤型ドライラミネーターで2.7~3.3g/m²(固形分)となるように塗布し、70~90℃の熱風乾燥器で約1分乾燥、溶剤を揮散させた後、塗布面を表2記載の第2基材と貼り合わせ、ラミネート試料X-1およびX-2を作成した。該試料X-1を使用して硬化速度、ラミネートフィルムの仕上がり外観、初期接着力および経時接着力を評価し、試料X-2を使用して対金属接着性(対アルミ)を評価した。また、接着剤組成物1を使用して配合液安定性を評価した。これらの結果を表3に示す。

40 【0040】実施例2

実施例1において、ポリオール成分(A-1)の代わりにポリオール成分(A-2)を使用した以外は実施例1と同様にして本発明の接着剤組成物2を得、ラミネート試料X-3およびX-4を作成した。該試料X-3を使用して、硬化速度、ラミネートフィルムの仕上がり外観、初期接着力および経時接着力を評価し、試料X-4を使用して対金属接着性を評価した。また、接着剤組成物2を使用して配合液安定性を評価した。これらの結果を表3に示す。

50 【0041】実施例3

実施例 1 において、ポリオール成分 (A-1) の代わりにポリオール成分 (A-3) を使用した以外は実施例 1 と同様にして本発明の接着剤組成物 3 を得、ラミネート試料 X-5 および X-6 を作成した。該試料 X-5 を使用して、硬化速度、ラミネートフィルムの仕上がり外観、初期接着力および経時接着力を評価し、試料 X-6 を使用して対金属接着性を評価した。また、接着剤組成物 3 を使用して配合液安定性を評価した。これらの結果を表 3 に示す。

【0042】比較例 1

実施例 1 において、ポリオール成分 (A-1) の代わりにポリオール成分 (A-4) を使用した以外は実施例 1 と同様にして比較の接着剤組成物 4 を得、ラミネート試料 X-7 および X-8 を作成した。該試料 X-7 を使用して、硬化速度、ラミネートフィルムの仕上がり外観、初期接着力および経時接着力を評価し、試料 X-8 を使用して対金属接着性を評価した。また、接着剤組成物 4 *

*を使用して配合液安定性を評価した。これらの結果を表 3 に示す。

【0043】比較例 2

実施例 1 において、ポリオール成分 (A-1) の代わりにポリオール成分 (A-5) を、ポリイソシネート成分 (B-1) の代わりに特開平 3-281589 号公報実施例 1 に記載のセイカボンド C-90 [大日精化製, NCO 含量 (固形分換算): 5.0%, 固形分 80%] を使用した以外は実施例 1 と同様にして比較の接着剤組成物 5 を得、ラミネート試料 X-9 および X-10 を作成した。該試料 X-9 を使用して、硬化速度、ラミネートフィルムの仕上がり外観、初期接着力および経時接着力を評価し、試料 X-10 を使用して対金属接着性を評価した。また、接着剤組成物 5 を使用して配合液安定性を評価した。これらの結果を表 3 に示す。

【0044】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ポリオール成分 A-1 A-2 A-3 A-4 A-5	100	100	100	100	100
ポリイソシアネート成分 B-1 セイカボンド C-90	100	100	100	100	200
溶剤 (酢酸エチル)	267	267	267	267	433
合 計	467	467	467	467	733
接着剤組成物 No.	1	2	3	4	5

【0045】

※ ※【表 2】

フィルム構成		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
第 1 基材	第 2 基材					
ナイロン (Ny)	リニア低密度ポリエチレン (LLDPE)	X-1	X-3	X-5	X-7	X-9
アルミ蒸着ポリイステル (VMPET)	リニア低密度ポリエチレン (LLDPE)	X-2	X-4	X-6	X-8	X-10

各フィルムの厚み: Ny: 15 μ , VMPET: 12 μ , LLDPE: 50 μ

【0046】

【表 3】

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
使用した試料No.		X-1	X-3	X-5	X-7	X-9
硬化速度	反応率 (%)					
	40℃×3時間後	50	55	53	23	35
	40℃×5時間後	65	68	67	35	42
	40℃×7時間後	73	75	74	42	52
	40℃×24時間後	95	97	96	58	61
	40℃×72時間後	100	100	100	83	90
フィルム仕上外観	作成直後 5時間後	○ ◎	◎ ◎	◎ ◎	× △	△ ○
初期接着力 (T型剥離強度(g/15mm))		220	250	230	100	120
経時接着力 (T型剥離強度(g/15mm))						
40℃×3時間後		560	580	570	170	220
40℃×5時間後		680*	700*	700*	230	350
40℃×7時間後		720*	750*	740*	410	490
40℃×24時間後		820*	830*	820*	520	580
40℃×72時間後		820*	840*	830*	730*	800*
使用した試料No.		X-2	X-4	X-6	X-8	X-10
対金属接着性 (T型剥離強度(g/15mm))		220	220	220	180	120
接着剤組成物No.		1	2	3	4	5
配合液安定性	ザーンカップ #3粘度(秒)					
	40℃×1時間後	18	18	18	18	22
	40℃×5時間後	18	18	18	18	22
	40℃×10時間後	19	19	19	19	23
	40℃×24時間後	20	20	20	20	25
	40℃×30時間後	21	22	22	22	27

*: フィルム材料破壊 (10試料中6以上)

【0047】評価方法は、以下の通りである。

【0048】 [硬化速度] 試料を40℃の養生槽に入れ、作成直後、3、5、7、24および72時間後の30
イソシアネート基の吸収強度(2300cm⁻¹)を赤外分光計にて測定し、次の計算式から反応率を求めた。より短時間に反応率が高くなるほど硬化速度が速いことを示す。

$$\text{反応率}(\%) = (1 - N/N_0) \times 100$$

N₀: フィルムを貼り合わせた直後のイソシアネート基に基づくIR吸収強度(高さ)

N: 各経過時間毎のイソシアネート基に基づくIR吸収強度(高さ)

【0049】 [フィルムの仕上がり外観] 試料を作成した直後および巻き取り養生(40℃)5時間後の仕上がり外観を以下の基準で目視判定した。40

◎; 貼り合わせフィルムの透明性に優れ、塗布ムラ、クラック、ウキ(トンネリング)等が全くないもの

○; 貼り合わせフィルムの透明性が良好で、塗布ムラ、クラック、ウキ(トンネリング)等が全くないもの

△; 貼り合わせフィルムの透明性は良好であるが、一部に塗布ムラ、クラック、ウキ(トンネリング)等がみられるもの

×; 貼り合わせフィルムにカスミがみられたり塗布ム 50

ラ、クラック、ウキ(トンネリング)等がみられるもの

【0050】 [初期接着力] 試料を作成後30分以内に200mm×15mmの大きさに裁断し、以下の条件でT型剥離強度(g/15mm)を測定した。数値が大きいほど初期接着力が優れる。

T型剥離試験条件; インストロン型引張試験機を用い、20℃でT型剥離強度を測定した。荷重速度300mm/分、単位はg/15mm。10試料について測定を行い、その平均値を試験結果とした。

【0051】 [経時接着力] 試料を作成後、40℃の養生槽に入れ、3、5、7、24および72時間後のT型剥離強度(g/15mm)を測定した。フィルム材料破壊(材破)を示す剥離強度の発現が速い程、養生時間の短縮化が図れていることを示す。T型剥離試験条件は、上述した初期接着力測定の場合に同じ。

【0052】 [対金属接着性] 試料を40℃×24時間養生した後、T型剥離強度(g/15mm)を測定した。数値が大きい程、対金属接着性が優れる。T型剥離試験条件は、上述した初期接着力測定の場合に同じ。

【0053】 [配合液安定性] 各接着剤組成物を密栓した容器に入れた後40℃の恒温槽に入れ、表3記載の時間経過後取り出し、ザーンカップ#3にて粘度(秒/40℃)を測定した。40℃×1時間後の数値と比較して

粘度差が小さい程配合液安定性が優れる。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】本発明のドライラミネート用接着剤組成物は、従来のものに比べ下記の効果を有する。

- ①硬化速度が速いので養生時間の短縮化が図れ、生産性が大幅に向上する。
- ②二液配合液の安定性が優れている。
- ③各種プラスチック、金属蒸着フィルム等に対する濡れ性が良いため、ラミネート後の複合フィルムの仕上がり外観が優れている。
- ④初期接着力および（蒸着）金属に対する接着性が特に優れている。
- ⑤ラミネート後の複合フィルムの耐酸性および耐熱性が優れている。

上記効果を奏することから本発明の接着剤組成物は、医薬、食品などを包装する為のフィルム複合包装材料（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、セロファン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどの樹脂フィルム；紙、ポリスチレンやポリエチレンなどの合成紙；アルミ、銅などの金属蒸着フィルムや金属箔など）のドライラミネート方式による接着剤として好適である。さらに本発明の接着剤組成物を用いることにより、生産性の向上および安定した品質のラミネート製品を得ることが出来る。また、上記複合包装材料以外に、ポリ塩化ビニル、ABS、メラミン樹脂等のプラスチック建材および鉄、アルミ等の金属製建材と上述したフィルムとのラミネート用接着剤としても有用である。